

«Компьютерное моделирование в науке и технике»,
ОАЭ (Дубай), 16-23 октября 2014 г.

Химические науки

**МЕТОД МНОГОУРОВНЕВОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ В ОЦЕНКЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ.
III. КРИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Танганов Б.Б., Крупеникова В.Е.,
Алексеева И.А., Раднаева В.Д.

*Восточно-Сибирский государственный
университет технологий и управления,
Улан-Удэ, e-mail: tanganov@rambler.ru*

В данной работе продолжены исследования характеристик растворителей методом многоуровневого моделирования – оценены критические параметры наиболее применяемых органических растворителей дипольного характера. Показано, что полученные критические параметры согласуются с литературными данными и результатами, рассчитанными по известным методам.

Критические температура, давление и объем выражают характерные свойства жидкостей, в особенности, растворителей. Оценке критических свойств жидкостей посвящен ряд работ [1–9]. Расчетные результаты получены методами Лидерсена [1], Спенсера и Доберта [2], Нокэя [3], Рао и сотр. [4], Риделя [5, 6], Матура [7], Голд и Огле [8] и др.

Методы, как правило, основаны на структурных составляющих для семейств углеводородов, либо родственных систем, расчеты проводятся по эмпирическим уравнениям. Так, расчеты по Лидерсену проводятся по следующим выражениям:

$$T_{кр} = T_{кип} [0,567 + \Sigma \Delta_T - (\Sigma \Delta_T)^2]^{-1}; \quad (1)$$

$$P_{кр} = M (0,34 + \Sigma \Delta_p)^{-2}; \quad (2)$$

$$V_{кр} = 40 + \Sigma \Delta_v \quad (3)$$

где $T_{кр}$, $P_{кр}$, $V_{кр}$ – критические температура (K), давление (атм) и объем ($см^3/моль$); $T_{кип}$ – температура кипения жидкости (K); Δ_T , Δ_p , Δ_v – соответствующие суммы составляющих для различных атомов или групп атомов для оценки критических свойств.

В дальнейшем уравнения (1)–(3) несколько модифицировались [2, 3], для критической температуры Нокэя привел соотношение

$$\lg T_{кр} = A + B \lg g_{отн} + C \lg T_{кип}, \quad (4)$$

где $g_{отн}$ – удельный вес жидкости, отнесенный к удельному весу воды при температуре опыта.

Коэффициенты A , B и C были получены Спенсером и Добертом [2] математическим путем после обработки многочисленных $T_{кр}$ с помощью программ ЭВМ.

В работе [4] были получены значения критических температур при их корреляции с мольной рефракцией и парахором, а Матур с соавторами [7] в качестве коррелирующего фактора для $T_{кр}$ приняли молекулярную массу.

Одни исследователи [7, 8] считают, что для оценки критических параметров более всего подходит метод Лидерсена, а некоторые авторы [2] – для определения критического объема считают наиболее приемлемым метод Риделя [5, 6].

Для определения критического объема методом групповых составляющих Ветере [9] предложил уравнение, по сути близкое к уравнению (3) Лидерсена [1]

$$V_{кр} = 33,04 + [\Sigma(\Delta V_i M_i)]^{1,029}. \quad (5)$$

Здесь ΔV_i – объемные составляющие атомов, радикалов в соединении; M_i – «молярная масса» всей группы.

M – молярная масса растворителя (X_1), г/моль; $T_{кип}$ – температура кипения (X_2), K ; ρ – плотность растворителя (X_3), г/см³; p – дипольный момент растворителя (X_4), D ; n_D – показатель преломления растворителя (X_5); η – вязкость растворителя (X_6), сПз; ϵ – диэлектрическая постоянная растворителя (X_7).

Видно, что рассмотренные методы основаны на парных корреляциях для однотипных соединений. Часть расчетных данных упомянутых исследователей представлена в табл. 2 (столбцы 3, 4, 5), там же представлены значения, полученные автором статьи, вычисленные по рассмотренным методам.

В работах [10–13] методом многоуровневого моделирования (ММУМ) нами определены величины констант автопротолиза, энергий кристаллических решеток, энергий ионизации, теплоемкостей растворителей и др.

В табл. 1 представлены базисные характеристики 23 растворителей самой разной конфигурации, молекулы которых включают углерод, азот, фосфор, серу, кислород, для оценки критических свойств растворителей методом многоуровневого моделирования по соответствующей авторской компьютерной программе [14], в табл. 2 – полученные результаты (столбцы 6, 7, 8).

Таблица 1

Базисные характеристики растворителей (X_1 – X_7)
для оценки критических параметров растворителей ММУМ

| № п/п | Растворитель* | M X_1 | $T_{кип}$ X_2 | ρ X_3 | p, D X_4 | n_D X_5 | $\eta, cПз$ X_6 | ϵ X_7 |
|-------|------------------|------------|--------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------------|---------------------|
| 1 | H ₂ O | 18,0 | 373,2 | 0,9971 | 1,84 | 1,3333 | 1,005 | 78,3 |
| 2 | MeOH | 32,0 | 338,0 | 0,7914 | 1,70 | 1,3288 | 0,541 | 32,6 |
| 3 | EtOH | 46,0 | 351,3 | 0,7895 | 1,69 | 1,3611 | 1,052 | 24,3 |
| 4 | PrOH | 60,1 | 370,2 | 0,7995 | 1,68 | 1,3854 | 1,968 | 20,33 |
| 5 | BuOH | 74,1 | 390,2 | 0,8058 | 1,66 | 1,3993 | 2,616 | 17,49 |
| 6 | PeOH | 88,1 | 411,0 | 0,8090 | 1,65 | 1,4070 | 3,718 | 14,4 |
| 7 | HeOH | 102,2 | 430,5 | 0,8155 | 1,64 | 1,4158 | 4,314 | 12,5 |
| 8 | ММК | 58,0 | 329,2 | 0,7920 | 2,88 | 1,3588 | 0,316 | 20,7 |
| 9 | МЭК | 72,1 | 352,6 | 0,8054 | 2,79 | 1,3789 | 0,428 | 18,4 |
| 10 | МПК | 86,2 | 375,5 | 0,8089 | 2,48 | 1,3902 | 0,500 | 15,45 |
| 11 | МБК | 100,1 | 400,5 | 0,8304 | 2,16 | 1,4360 | 0,542 | 14,60 |
| 12 | ФА | 45,0 | 466,0 | 1,1290 | 3,25 | 1,4453 | 3,310 | 109,5 |
| 13 | N-МФА | 59,0 | 456,0 | 1,0110 | 3,82 | 1,4319 | 1,650 | 182,4 |
| 14 | ДМФА | 73,1 | 425,5 | 0,9445 | 3,82 | 1,4269 | 0,796 | 36,7 |
| 15 | АА | 59,1 | 494,2 | 1,1590 | 3,60 | 1,4278 (78°C) | 1,320 (105°C) | 59(83°C) |
| 16 | N-МАА | 73,1 | 479,0 | 0,9420 | 3,71 | 1,4277 | 3,385 | 179,0 |
| 17 | ДМАА | 87,1 | 438,5 | 0,9366 | 3,79 | 1,4351 | 0,919 | 37,8 |
| 18 | ГМФТА | 179,2 | 508,0 | 1,0253 | 5,37 | 1,4582 | 3,340 | 29,6 |
| 19 | ДМСО | 78,0 | 462,0 | 1,1014 | 4,30 | 1,4783 | 2,000 | 48,9 |
| 20 | ТМС | 120,0 | 558,0 | 1,2618 | 4,69 | 1,4742 | 10,130 | 42,0 |
| 21 | N-МП | 99,1 | 475,0 | 1,0327 | 4,09 | 1,4706 | 1,830 | 31,5 |
| 22 | АН | 41,0 | 353,1 | 0,7856 | 3,80 | 1,3441 | 0,345 | 37,5 |
| 23 | ПК | 102,0 | 514,7 | 1,0257 | 4,94 | 1,4212 | 2,510 | 64,9 |

Примечания: *) H₂O – вода, MeOH – метанол, EtOH – этанол, PrOH – н-пропанол, BuOH – н-бутанол, PeOH – н-пентанол, HeOH – н-гексанол, ММК – ацетон, МЭК – метилэтилкетон, МПК – метилпропилкетон, МБК – метилбутилкетон, ФА – формамид, N-МФА – N-метилформамид, ДМФА – N,N-диметилформамид, АА – ацетамид, N-МАА – N-метилацетамид, ДМАА – N,N-диметилацетамид, ГМФТА – гексаметилфосфортриамид, ДМСО – диметилсульфоксид, ТМС – тетраметилен сульфид (сульфонил), N-МП – N-метилпирролидон, АН – ацетонитрил, ПК – пропиленкарбонат.

Таблица 2

Критические свойства растворителей, оцененные по уравнениям ММУМ (ба, бб, бв)
в сравнении с литературными данными и с рассчитанными по известным методам

| № п/п | Растворитель | Литературные и рассчитанные автором по известным методам | | | Оцененные по ММУМ | | |
|-------|--------------|--|----------|----------|-------------------|----------|----------|
| | | $T_{кр}$ | $P_{кр}$ | $V_{кр}$ | $T_{кр}$ | $P_{кр}$ | $V_{кр}$ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 | Вода | 647,3 | 217,6 | 56,0 | 623,08 | 166,27 | 59,76 |
| 2 | MeOH | 512,2 | 79,9 | 118,0 | 524,71 | 97,63 | 129,22 |
| 3 | EtOH | 516,2 | 63,0 | 167,0 | 527,41 | 70,44 | 181,38 |
| 4 | PrOH | 536,7 | 51,0 | 218,5 | 542,03 | 52,63 | 227,49 |
| 5 | BuOH | 562,9 | 43,6 | 274,0 | 561,20 | 43,39 | 272,23 |
| 6 | AmOH | 586,0 | 38,0 | 326,0 | 581,45 | 35,56 | 311,91 |
| 7 | HeOH | 610,2 | 40,0 | 381,0 | 602,22 | 30,96 | 356,13 |
| 8 | ММК | 508,1 | 46,4 | 209,0 | 513,03 | 60,37 | 220,60 |
| 9 | МЭК | 535,3 | 41,0 | 267,0 | 536,88 | 52,28 | 270,41 |
| 10 | МПК | 564,0 | 38,4 | 301,0 | 559,48 | 52,26 | 321,43 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----|-------|-------|------|-------|--------|--------|--------|
| 11 | МБК | 571,2 | 32,3 | 371,0 | 577,72 | 31,27 | 381,26 |
| 12 | ФА | 722,1 | 76,9 | 141,0 | 732,97 | 89,09 | 131,86 |
| 13 | N-МФА | 702,5 | 55,4 | 245,0 | 712,72 | 75,42 | 225,51 |
| 14 | ДМФА | 653,7 | 52,0 | 265,0 | 646,15 | 35,71 | 243,19 |
| 15 | АА | 768,3 | 65,2 | 183,0 | 780,28 | 106,77 | 156,08 |
| 16 | N-МАА | 727,1 | 60,0 | 247,0 | 717,41 | 48,36 | 265,01 |
| 17 | ДМАА | 655,4 | 39,7 | 307,0 | 657,40 | 30,40 | 294,77 |
| 18 | ГМФТА | 762,0 | 28,2 | 597,0 | 765,49 | 29,76 | 577,20 |
| 19 | ДМСО | 726,0 | 55,6 | 216,0 | 714,09 | 37,28 | 241,59 |
| 20 | ТМС | 849,3 | 49,6 | 285,0 | 853,88 | 58,11 | 291,44 |
| 21 | N-МП | 723,9 | 47,2 | 310,5 | 712,36 | 25,64 | 317,71 |
| 22 | АН | 551,2 | 47,7 | 175,0 | 546,65 | 42,92 | 139,04 |
| 23 | ПК | 777,8 | 53,3 | 251,5 | 778,86 | 45,04 | 297,88 |

Расчеты проводились по общим уравнениям (ба, бб, бв)

$$T_{\text{кр}} = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_5X_5 + b_6X_6 + b_7X_7 + b_0; \quad (\text{ба})$$

$$P_{\text{кр}} = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_5X_5 + b_6X_6 + b_7X_7 + b_0; \quad (\text{бб})$$

$$V_{\text{кр}} = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_5X_5 + b_6X_6 + b_7X_7 + b_0. \quad (\text{бв})$$

Обозначения базисных параметров $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7$ и коэффициентов $b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6, b_7$ и b_0 уравнений (ба, бб, бв) даются в примечаниях к табл. 1 и в табл. 3.

и взаимообусловленности функций и параметров в разных отраслях науки, народного хозяйства и в социологических исследованиях.

Список литературы

Таблица 3
Коэффициенты уравнений (ба, бб, бв) и ММУМ при оценке критических свойств растворителей

| b_i | Ур. (ба) | Ур. (бб) | Ур. (бв) |
|-------------------|----------|----------|----------|
| b_1 | 0,155708 | 0,452672 | 3,754172 |
| b_2 | 1,107468 | -0,16952 | -0,33147 |
| b_3 | 278,3705 | 384,4581 | -93,6028 |
| b_4 | 4,560248 | -20,706 | -13,0587 |
| b_5 | -347,533 | -819,937 | 313,5118 |
| b_6 | -2,45438 | -4,5836 | -6,39423 |
| b_7 | 0,139403 | 0,231362 | 0,380822 |
| | 375,9402 | 955,8601 | -208,14 |
| $K_{\text{ММУМ}}$ | 0,9958 | 0,8733 | 0,9829 |

Коэффициенты уравнений многоуровневого моделирования $R_{\text{ММУМ}}$ (табл. 3) близки к 1,000. Это свидетельствует о достаточной надежности метода и высокой вероятности того, что уравнения (ба, бб, бв) отражают многоуровневую корреляцию искомых величин и базисных параметров.

Вывод

Метод многоуровневого моделирования позволяет решать широкий круг задач уточнения ненадежных и восполнения отсутствующих параметров в различных системах, взаимосвязи

1. Lydersen A.L. Estimation of Critical Properties of Organic Compounds // Univ. Wisconsin Coll. Eng. Exp. Stn. Rep. 3, Madison. Wis., April 1955.
2. Spencer C.F., Daubert // A I Ch E J. – 1973. – 19. – 482.
3. Nokey R. // Chem. Eng. – 66 (4). – 147 (1959).
4. Rao M.B., Viswanath D.S., Kuloor N.R. // J. Indian Inst. Sci. – 51 (3). – 233 (1969).
5. Plank R., Riedel L. // Ing. Arch. – 16. – 255 (1948).
6. Riedel L. // Chem. Ing. Tech. – 26. – 83 (1954).
7. Mathur B.C., Ibrahim S.H., Kuloor N.R. // Chem. Ing. – 76 (6). – 182 (1969).
8. Gold P., Ogle G.J. // Chem. Ing. – 75 (21). – 185 (1968).
9. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие / пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 592 с., ил.
10. Танганов Б.Б. Оценка констант автопротолиза неводных растворителей посредством множественной регрессии // Журнал физической химии. – 1986. – Т. 60. – С. 1435–1437; Russian J. Phys. Chem. – 1986. – Vol. 60(6). – P. 856–857.
11. Танганов Б.Б., Балданов М.М., Мохосоев М.В. Множественные регрессии физико-химических характеристик неводных растворителей на расширенном базисе параметров // Журнал физической химии. – 1992. – Т. 66. – № 6. – С. 1476–1480; Russian J. Phys. Chem. – 1992. – Vol. 66(6). – P. 786–789.
12. Танганов Б.Б. Метод многоуровневого моделирования в оценке физико-химических параметров растворителей. I. Энергия ионизации // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2012. – № 4. – С. 49–51.
13. Танганов Б.Б. Метод многоуровневого моделирования в оценке физико-химических параметров растворителей. II. Теплоемкость // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – № 8. – 2012. – С. 136–138.
14. Танганов Б.Б., Крупеникова В.Е., Раднаева В.Д. Программа расчета математической модели по восьми параметрам методом многоуровневого моделирования / Свидетельство ФСИСПТЗ о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010615116, зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 9 августа 2010 г.